

PAT-NO: JP354066966A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54066966 A  
TITLE: MANUFACTURE OF COMPOSITE SHEET  
PUBN-DATE: May 29, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
OIZUMI, MASAYUKI  
GOTO, MASAKATA  
OYA, SEIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| NAME                        | COUNTRY |
| KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD | N/A     |

APPL-NO: JP52133941  
APPL-DATE: November 7, 1977

INT-CL (IPC): B29C013/00, H05K003/00

US-CL-CURRENT: 427/FOR.105

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composite sheet usable as flexible printed circuit boards comprising a metal foil and a plastic layers, by casting and applying a heat-resistant high polymer solution to a metal foil, followed by aging at a specific temperature for a long time.

CONSTITUTION: A solution of a heat-resistant high polymer, e.g. polyamide-imide, etc. is cast on a metal foil, e.g. copper foil, etc., and set to touch, preferably at 150&deg;C, then dried and solidified at 260&sim;300&deg;C. The composite sheet thus obtained is aged at a temperature in the range of the drying one to ordinary temperature for a long time. Preferably, the aging temperature and time are controlled within the area surrounded by the lines connecting the four points (180, 5), (180, 30), (100, 8) and (100, 120). Aging in the atomosphere of an inert gas, e.g. nitrogen, etc. is preferred without degrading bond strength.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—66966

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>

B 29 C 13/00

H 05 K 3/00

識別記号

⑯日本分類

25(5) F 0

59 G 41

庁内整理番号

7005—4 F

6819—5 F

⑭公開 昭和54年(1979)5月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭複合シートの製造方法

神戸市兵庫区吉田町1丁目2の  
1

⑰特 願 昭52—133941

⑱出 願 昭52(1977)11月7日

⑲発 明 者 大泉正征

神戸市兵庫区吉田町1丁目2の  
34

同 後藤正名

⑳発 明 者 大屋清二

高槻市西冠2丁目6—12

㉑出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

大阪市北区中之島三丁目3番地

㉒代 理 人 弁理士 浅野真一

## 明 細 書

1. 発明の名称 複合シートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属箔に耐熱性高分子溶液を流延塗布した後、該溶液を乾燥固化させて金属箔とプラスチック層からなるフレキシブルな複合シートを製造するにあたり、該塗布溶液の乾燥固化後、該複合シートを乾燥固化温度以下常温以上の温度領域において長時間熟成することを特徴とする実質的にカールのない金属箔とプラスチック層からなる複合シートの製造方法。

2. 複合シートがフレキシブルな印刷回路基板である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 金属箔が銅箔である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. 耐熱性高分子溶液がポリアミドイミドの溶液である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

5. 耐熱性高分子溶液がポリイミド樹脂ワニスである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

6. 熟成温度・時間が温度・時間関係図の夫々坐標(250, 5), (250, 10), (90, 5), (90, 300)の4点で囲まれる範囲内である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

7. 熟成温度・時間が温度・時間関係図の(夫々坐標(180, 5), (180, 30), (100, 8), (100, 120)の4点で囲まれる範囲内である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

8. 複合シートの熟成を不活性雰囲気中で行なう特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、実質的にカールのない複合シート殊にカールのないフレキシブル印刷回路基板の製造法に関する。さらに詳しくは、金属箔、特に銅箔上に耐熱性高分子溶液、たとえば、ポリアミドイミド溶液、ポリイミド前駆体溶液(ポリイミド樹脂ワニス)、ポリエステルイミド溶液等を流延塗布し、しかる後乾燥固化せしめ、

さらにその後乾燥固化温度以下であつて、かつ常温以上の温度領域において長時間熟成することを特徴とする実質的にカールのない複合シート特に印刷回路基板の製造方法に関する。

近年、すぐれた耐熱性プラスチック、特にハンダ温度に耐える耐熱性プラスチックフィルムの実現と相まつて、特に銅箔と耐熱性プラスチックフィルムが接合されてなるフレキシブル印刷回路基板が多用されつつある。このフレキシブル印刷回路基板は、①耐熱性プラスチックフィルム、たとえばデュボン社製カプトンフィルムと銅箔との間に接着剤層を介して加熱、加圧下による接合、あるいは②耐熱性プラスチック溶液を金属箔上へ流延塗布し、しかる後乾燥固化する等によつて製造できる。

①の方法は、現在工業的にもつばら採用されている方法ではあるが、耐熱性フィルムと銅箔の境界に $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の厚さの接着剤層の存在を必須とするために、接着剤層の耐熱性、電気的特性、あるいは接着強度等、熱的、電気

- 3 -

常いいわゆる「カール」を発生する。

「カール」とは複合フィルムがフラットな平面を形成せず片一方の面側にわん曲する現象であり、ここで云う「カール」とは製造後の複合フィルムに発生する「カール」及びエッチング後のフレキシブル印刷回路基板に残留する「カール」を云う。又銅の如き金属箔が付着している部分と金属箔を除去したフィルム部分との境界に発生する凹凸による「カール」を云う。

この「カール」は製造工程中でのプラスチック層の銅に対して相対的な収縮に起因すると推察できるものであるが、該フレキシブル印刷回路基板が供されるその後のスクリーン印刷工程等での取扱いの不便さ、あるいは変形等が発生することがあり、製品性能上好ましくない。

本発明者らは、かかる欠点を解決すべく鋭意研究を行つた結果、適切な温度及び時間条件下における熟成工程を付加することによつて、カールを除去もしくは著しく減少できることを見出し、本発明に到達した。

- 5 -

特開昭54-66966(2)

的、機械的特性の制約をうけ、さらに、エッチング工程におけるエッチング密度等工学的制約をうけやすい。

本発明者らは、かかる従来の製品における欠点を解決すべく、鋭意研究を行つた結果、②の方法によつて製造されるフレキシブル印刷回路基板は、流延塗布後の乾燥固化によつて成膜されるプラスチック層と銅箔の境界に全く接着剤層を有さないために、ポリアミドイミドやポリイミドのすぐれた耐熱性や電気的特性を十分に活用することが出来、かつ、乾燥固化過程で金属箔との界面で分子レベルでの緻密な接合が可能なるが故に、耐熱性や電気絶縁特性や接着強度に優れた印刷回路基板を製造でき、かつ、フィルム製造工程を必要とせず、プラスチック層の形成と接着工程が同一工程で行えるために、製法が簡潔であり、従つて低コストな製品を製造できることを知つた。

しかし、この方法によつて製造される前記複合シート特にフレキシブル印刷回路基板は、通

- 4 -

すなわち、本発明は金属箔、特に銅箔上に耐熱性高分子溶液を流延塗布し、しかる後該溶液を乾燥固化せしめてなるフレキシブルな複合シートの製造において、乾燥固化後、該複合シートを乾燥固化温度以下常温以上の温度領域において長時間熟成せしめてなる実質的にカールのない複合シート特に印刷回路基板の製造方法である。

熟成温度については、この温度のうち後記の特定温度領域がなお好ましい。

本発明において用いられる耐熱性高分子溶液としては例えばポリアミドイミド-Nメチル2ピロリドン溶液、ポリアミド酸-Nメチル2ピロリドン溶液(即ち、ポリイミド樹脂ワニス又はポリイミド前駆体溶液)等があげられる。ただし溶剤としては良溶剤ならばNメチル2ピロリドン以外の溶剤でもよい。

これら溶液は、流延塗布後、適切な温度条件下で乾燥固化される。たとえば流延塗布後 $150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度条件下でいわゆる指触乾燥を行い、

- 6 -

しかる後、200℃～300℃の温度条件下で乾燥固化せしめることによつて可能である。特に製造速度等の観点から、260℃～300℃が適切であるといえる。前記したカールは、この乾燥固化温度から常温へ冷却される過程で発生する。

本発明における熟成は、適切な前記の温度—時間条件の範囲内において行われる。前記のごとき耐熱性高分子は、通常260℃～300℃程度の温度以下では、いわゆるガラス状態といわれる状況にあり、高分子は一種の凍結状態にあり、従つて、いわゆる分子の緩和は非常に緩慢であるといえる。従つて熟成について前記温度—時間範囲のうち、さらに好ましい熟成温度と熟成時間との条件を研究した結果次の最適条件を見出した。

熟成温度・時間が温度・時間関係図の(250, 5), (250, 10), (90, 5), (90, 300)の4点で囲まれる範囲内であることが好ましく、更に最適条件としてその範

-7-

る。

又、たとえば前記のごとき温度時間条件で熟成を行うと、場合によつて、耐熱性プラスチック層と接合している銅箔の表面に若干の変色をきたし、場合によつては耐熱性プラスチック層と銅箔間の接合強度を若干低下せしめる場合があるが、これらは熟成を不活性雰囲気例えば窒素等の不活性ガス中もしくは真空中で行うことによつて回避することが出来た。

以下の実施例により本発明をさらにくわしく説明する。

#### 実施例 1

固形分30%であるポリアミドイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を厚さ35μmの電解銅箔上に流延塗布し、150℃において指触乾燥を15分間行い、つづいて連続的に260℃～300℃に設定された乾燥器によつて15分間乾燥固化せしめ、最終的に厚さ45μmであるポリアミドイミド層を銅箔上に形成させ、しかる後、150℃に設定された電気炉内で、60

-9-

特開 昭54-66966(3)

冊が(180, 5), (180, 30), (100, 8), (100, 120)の4点で囲まれる範囲内であればカールの殆んどない前記複合シートを製造することができる。

耐熱性高分子として、ポリアミドイミドを用いた場合、たとえば80℃程度の温度でも可能であるが、かなりの熟成時間を必要とした。熟成温度を90℃～250℃に設定し、熟成時間を5時間以上とした時、カールの著るしく減少したポリアミドイミドと銅箔からなる複合シート特にフレキシブル印刷回路基板を製造することが出来る。範囲外の長時間熟成ではシートが劣化し易く5時間以下では効果が不充分である。通常、熟成は平板、もしくは直径5.0mm～200mm程度のガラスや金属からなる円筒状管にはりつけ、又は多層巻にして行うのが望ましい。

ポリイミドと金属箔との複合フィルムにおいてはこれら範囲のうち高温を用いる方がより有効であるが、これはそのガラス転移温度がポリアミドイミドより高いことから容易に理解され

-8-

時間熟成することによつて、殆んどカールのないフレキシブル印刷回路基板を得た。この時ポリアミドイミドと銅箔の接合強度は、熟成前のものに比して約20%減少した。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして乾燥固化せしめたものを、150℃、60時間、窒素雰囲気中で熟成したところ、殆んどカールのないフレキシブル回路基板を得、この時上記接合強度は全く変化しなかつた。

#### 実施例 3

実施例1と同様にして乾燥固化せしめたものを、100℃、120時間、窒素雰囲気中で熟成することにより、ほとんどカールを除去できたフレキシブル印刷回路基板を得た。

#### 実施例 4

固形分が25%であるポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液を電解銅箔上に流延塗布せしめ、しかる後実施例1と同等の温度条件下で乾燥固化し、厚さ50μmのポリイミド層

-10-

を有するフレキシブル印刷回路基板を得、ついで180℃に設定された電気炉内で100時間熟成することにより、著るしくカールの減少したフレキシブル印刷回路基板を得た。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にして乾燥固化せしめたものを、115℃、85時間の温度時間条件で、真空中で熟成することによつて、カールが著るしく減少したフレキシブル印刷回路基板を得た。この時ポリアミドイミド層と銅箔の境界面での接合強度は、熟成前のものに比して、減少しなかつた。

#### 4. 簡単な図面の説明

図は、本発明の複合シートの熟成の温度・時間関係の好適範囲を示す関係図である。縦軸は熟成温度、横軸は熟成時間。

図上の夫々座標(250, 5), (250, 10), (180, 5), (180, 30)の4点で囲まれる範囲は好ましい熟成範囲であり、又夫々座標(180, 5), (180, 30),

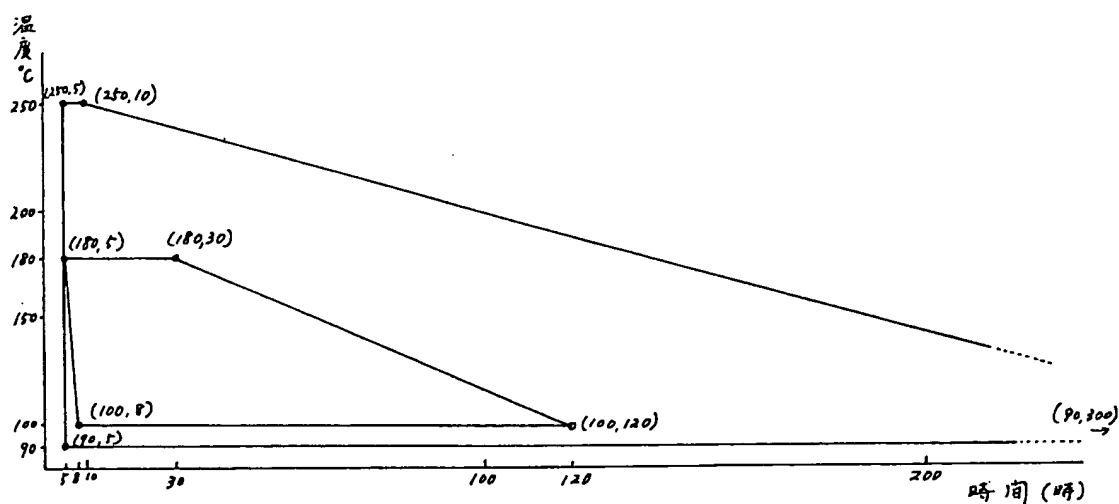
特開昭54-66966(4)  
(100, 8), (100, 120)の4点で囲まれる範囲は最適熟成範囲である。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 浅野 真一

-11-

-12-



-370-